

Rec'd PCT/PTO 14 DEC 2004

PCT/JP03/07548

10/518013

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

13.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 7月 5日

出願番号
Application Number: 特願2002-197780

[ST. 10/C]: [JP 2002-197780]

出願人
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

REC'D 26 SEP 2003

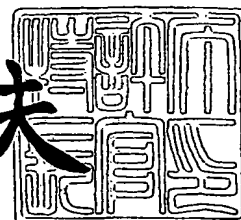
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 02P00675

【提出日】 平成14年 7月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 16/50
H05G 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市北野町 5 9 3 - 8 積水化学工業株式
会社内

【氏名】 中嶋 節男

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市北野町 5 9 3 - 8 積水化学工業株式
会社内

【氏名】 伊藤 巧

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市北野町 5 9 3 - 8 積水化学工業株式
会社内

【氏名】 江口 勇司

【特許出願人】

【識別番号】 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代表者】 大久保 尚武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005083

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラズマCVD方法及びプラズマCVD装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属含有ガスとその金属含有ガスと反応する反応ガスを用いるプラズマCVD方法であって、前記反応ガスを大気圧近傍の圧力条件で発生させたプラズマ空間を通過させ、そのプラズマ空間通過後の反応ガスに前記金属含有ガスを合流させ、この合流ガスを基材に接触させることを特徴とするプラズマCVD方法。

【請求項2】 前記合流ガスが基材の被処理面に沿って流れるガス流を形成するように構成されていることを特徴とする請求項1記載のプラズマCVD方法。

【請求項3】 排気機構により、前記合流ガスが基材の被処理面に沿って流れるガス流を形成するように排気制御を行うことを特徴とする請求項2記載のプラズマCVD方法。

【請求項4】 前記金属含有ガスと反応ガスの導入流量の合計流量と、基材の被処理面に沿って流れるガス流の流量が略同量であることを特徴とする請求項2または3記載のプラズマCVD方法。

【請求項5】 前記反応ガスが、酸素、窒素または水素のいずれかのガスであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のプラズマCVD方法。

【請求項6】 金属含有ガスとその金属含有ガスと反応する反応ガスを用いるプラズマCVD装置であって、常圧でプラズマ空間を発生させる電極と、そのプラズマ空間に反応ガスを供給する反応ガス供給源と、前記プラズマ空間を通過した反応ガスの吹出口近傍に金属含有ガスを供給する金属含有ガス供給源と、前記プラズマ空間を通過した反応ガスと金属含有ガスの合流ガスが流れる方向を排気制御する排気機構を備えていることを特徴とするプラズマCVD装置。

【請求項7】 前記排気機構が、前記プラズマ空間を通過した反応ガスと金属含有ガスが合流する個所から、合流ガスの流路を隔てた側方であって、プラズマ空間に近い側に配置されていることを特徴とする請求項6記載のプラズマCVD装置。

【請求項8】 前記排気機構が前記合流個所の両側に配置されており、その合

流個所から排気機構に至る合流ガス流路のうち、プラズマ空間に近い側の流路のコンダクタンスが小さくなるように構成されていることを特徴とする請求項6記載のプラズマCVD装置。

【請求項9】 金属含有ガスとその金属含有ガスと反応する反応ガスを用いるプラズマCVD装置であって、常圧でプラズマ空間を発生させる電極を2組有し、各々のプラズマ空間に反応ガスを供給する反応ガス供給源と、前記2つのプラズマ空間を通過した反応ガスが吹き出される2つの吹出口の間に金属含有ガスを供給する金属含有ガス供給源を備えていることを特徴とするプラズマCVD装置。

【請求項10】 前記2つの反応ガスの吹出口から合流ガスの流路を隔てた両側に排気機構が配置されていることを特徴とする請求項9記載のプラズマCVD装置。

【請求項11】 請求項6～10のいずれかに記載のプラズマCVD装置において、被処理面に沿った合流ガス流路を形成するためのガス整流板が設けられていることを特徴とするプラズマCVD装置。

【請求項12】 請求項11記載のプラズマCVD装置において、セラミック多孔質製のガス整流板が設けられており、このガス整流板から不活性ガスを吹き出すように構成されていることを特徴とするプラズマCVD装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基材表面に金属含有薄膜を形成するプラズマCVD方法及びプラズマCVD装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

プラズマCVD法により基材表面に金属含有薄膜を形成する方法として以下の方法がある。

【0003】

(1) 常圧下において、有機金属化合物と酸素との混合ガスをプラズマ励起さ

せた後、基材に吹き付けて酸化物薄膜を成膜する方法。

【0004】

(2) 常圧下においてプラズマ励起された金属含有ガスに酸素ガスを混合し、その混合ガスをさらにプラズマ励起して基材に成膜を行う方法。

【0005】

(3) 減圧下において、複数種のガスを別々にプラズマ励起し基材付近で混合して成膜する方法。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、前記したプラズマCVD法による成膜方法のうち、成膜方法(1)及び(2)によれば、プラズマ空間中で電極(プラズマ発生用)そのものに成膜されるため、ガスが有効利用されず、高い成膜速度が得られない。また、電極付着物が大量に発生するため、メンテナンス間隔が短くなるという欠点がある。

【0007】

一方、成膜方法(3)によれば、減圧のプロセスであることから、真空引きに多くの時間を要し、スループットが悪いという問題がある。また、ガス流の影響が強くて粘性流領域(常圧)においては、複数種のガスを単純に同一個所に集中させて吹き付けても、それぞれが層流として分離して流れてしまうため、この方法をそのまま採用することはできない。

【0008】

本発明はそのような実情に鑑みてなされたもので、常圧下において金属含有薄膜を、産業上利用可能な成膜速度で形成することができ、しかもメンテナンス間隔を長くすることが可能なプラズマCVD方法及びプラズマCVD装置の提供を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明のプラズマCVD方法は、金属含有ガスとその金属含有ガスと反応する反応ガスを用いるプラズマCVD方法であって、前記反応ガスを大気圧近傍の圧力条件で発生させたプラズマ空間を通過させ、そのプラズマ空間通過後の反応ガ

スに前記金属含有ガスを合流させ、この合流ガスを基材に接触させることを特徴によって特徴づけられる。

【0010】

本発明のプラズマCVD方法によれば、以下のような作用効果を達成できる。

【0011】

まず、金属含有ガスは、プラズマ化すると直ちに反応するため、プラズマ空間経過中に電極への付着物や反応物の粒子となって消費されることにより、成膜速度を低下させ、薄膜中に不純物が混入する原因となる。また、頻繁なメンテナンスが必要な原因となる。

【0012】

これに対し本発明では、プラズマ空間を通過することにより活性種となった反応ガスに金属含有ガスを合流させ、この活性種と金属含有ガスが接触することにより反応して成膜が行われるので、金属含有ガスが成膜反応に効率的に使われ、電極付着物や不純物の発生を防ぐことができる。従って、金属含有薄膜を高い成膜速度で得ることができ、しかもメンテナンス間隔を長くすることができる。

【0013】

本発明のプラズマCVD方法において、プラズマ空間通過後の反応ガスと金属含有ガスとの合流ガスの流れを、被処理面に沿って流れるガス流とすることが好ましい。

【0014】

このようにすれば、合流したガスが混合しながら次々と反応を行い、基材の被処理面に薄膜を形成していく。ここで、上記の流れを作り出すことにより、合流したガスが混合する時間と反応に必要な時間が確保され、その反応は基材のすぐ側で行われるため、優先的に薄膜形成に消費されることになる。従って、金属含有ガスが無駄にせず、成膜速度を向上させることができる。なお、基材の被処理面が平面ならば、その平面に略平行な流れを作ることが好ましい。

【0015】

以上のような合流ガスのガス流を実現する方法として、排気機構により、前記合流ガスが基材の被処理面に沿って流れるガス流を形成するように排気制御を行

うという方法を挙げることができる。

【0016】

本発明のプラズマCVD方法において、前記金属含有ガスと反応ガスの導入流量の合計流量と、基材の被処理面に沿って流れる流れるガス流の流量を略同量とすることが好ましい。また、反応ガスとして、酸素、窒素または水素のいずれかのガスを用いることが好ましい。

【0017】

本発明のプラズマCVD装置は、金属含有ガスとその金属含有ガスと反応する反応ガスを用いるプラズマCVD装置であって、常圧でプラズマ空間を発生させる電極と、そのプラズマ空間に反応ガスを供給する反応ガス供給源と、前記プラズマ空間を通過した反応ガスの吹出口近傍に金属含有ガスを供給する金属含有ガス供給源と、前記プラズマ空間を通過した反応ガスと金属含有ガスの合流ガスが流れる方向を排気制御する排気機構を備えていることによって特徴づけられる。

【0018】

この発明のプラズマCVD装置によれば、プラズマ空間を通過することにより活性種となった反応ガスに金属含有ガスを合流させ、この活性種と金属含有ガスが接触することにより反応して成膜が行われるので、金属含有ガスが成膜反応に効率的に使われ、電極付着物や不純物の発生を防ぐことができる。従って、金属含有薄膜を高い成膜速度で得ることができ、しかもメンテナンス間隔を長くすることができる。

【0019】

さらに、合流ガスが流れる方向が基材の被処理面に沿う方向となるように排気制御を行うことにより、合流したガスが混合しながら次々と反応を行い、基材の被処理面に薄膜を形成していく。ここで、上記の流れを作り出すことにより、合流したガスが混合する時間と反応に必要な時間が確保され、その反応は基材のすぐ側で行われるため、優先的に薄膜形成に消費されることになる。金属含有ガスを無駄にせず、成膜速度を向上させることができる。被処理面が平面ならば、その平面に略平行な流れを作ることが好ましい。

【0020】

この発明のプラズマCVD装置において、排気機構を、前記プラズマ空間を通過した反応ガスと金属含有ガスが合流する個所から、合流ガスの流路（基材の被処理面に沿った流路）を隔てた側方であって、プラズマ空間に近い側に配置することが好ましい。

【0021】

このように配置することにより、プラズマ空間を経て活性化された反応ガスが作る流れと、活性化されていない金属含有ガスが作る流れとの比較において活性化されたガスの流れが短くなり、活性種は金属含有ガスの流れと接触・混合してから被処理面に到達することになる。この配置は、活性化されたガスを失活させずに、金属含有ガスと接触させつつ基材表面に到達させるために有効である。

【0022】

なお、以上の排気機構の配置においては、排気機構が設けられていない側からの外部空気の巻き込みが問題になる場合も考えられる。これを防止するには、排気機構を前記合流個所の両側に配置して、その合流個所から排気機構に至る合流ガス流路のうち、プラズマ空間に近い側の流路のコンダクタンスが小さくなるという構成を採用すればよい。このように、2つの流路にコンダクタンス差を作り、プラズマ空間に近い側の流路をメインの流れとすることで、活性種は金属含有ガスの流れと接触・混合してから被処理面に到達するようにする。

【0023】

本発明のプラズマCVD装置は、金属含有ガスとその金属含有ガスと反応する反応ガスを用いるプラズマCVD装置であって、常圧でプラズマ空間を発生させる電極を2組有し、各々のプラズマ空間に反応ガスを供給する反応ガス供給源と、前記2つのプラズマ空間を通過した反応ガスが吹き出される2つの吹出口の間に金属含有ガスを供給する金属含有ガス供給源を備えていることをことによって特徴づけられる。なお、2つのプラズマ空間は対称にして、反応ガス供給量も等しくすることが好ましい。

【0024】

この発明のプラズマCVD装置によれば、金属含有ガスの両端にプラズマ化した反応ガスの吹出口を配置することにより、外部空気の巻き込みを防止すること

と、活性種が金属含有ガスの流れと接触・混合してから被処理面に到達することを両立している。すなわち、上記配置とすることにより、自然に押し出されるガス流れによって、外部空気の巻き込みが防止され、活性種が金属含有ガスの流れと接触・混合してから被処理面に到達することになる。

【0025】

この発明のプラズマCVD装置において、2つの反応ガス吹出口から合流ガスの流路を隔てた両側に排気機構が配置しておくこと、積極的に被処理面に沿ったガス流れを制御したり、反応後のガスを回収したりすることもできる。

【0026】

本発明の各プラズマCVD装置において、ガス整流板を設けて基材の被処理面に沿った合流ガス流路を形成するようにしてもよい。

【0027】

さらに、セラミック多孔質製のガス整流板を用い、このガス整流板から不活性ガスを吹き出すという構成を採用することもできる。ガス整流板には合流後の混合ガスが接触するため、反応物の付着が起こりやすいが、ガス整流板から不活性ガスを吹き出すことで、そのような付着を防止するために有効である。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム等を挙げることができる。

【0028】

次に、本発明を更に詳しく説明する。

【0029】

まず、本発明で言う大気圧近傍の圧力下とは、 $1.333 \times 10^4 \sim 10.664 \times 10^4 \text{ Pa}$ の圧力下を指す。中でも、圧力調整が容易で、装置構成が簡便になる $9.331 \times 10^4 \sim 10.397 \times 10^4 \text{ Pa}$ の範囲が好ましい。

【0030】

本発明においてプラズマを発生させる電極の材質としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等などが挙げられる。電極は、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、プラズマ空間（電極間）の距離が一定となる構造であることが好ましい。より好ましくは平行平板型の対向電極である。

【0031】

また、プラズマを発生させる電極（対向電極）は、一对のうち少なくとも一方の対向面に固体誘電体が配置されている必要がある。この際、固体誘電体と設置される側の電極が密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにすることが好ましい。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じやすくなる。

【0032】

上記固体誘電体の形状は、シート状もしくはフィルム状のいずれであってもよい。また、固体誘電体は、溶射法等にて電極表面にコーティングされた膜であってもよい。固体誘電体の厚みは、0.01～4mmであることが好ましい。固体誘電体の厚みが厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要することがあり、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こり、アーク放電が発生することがある。

【0033】

上記固体誘電体としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

【0034】

また、固体誘電体は、比誘電率が2以上（25℃環境下、以下同じ）であることが好ましい。比誘電率が2以上の固体誘電体の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化膜等を挙げることができる。さらに高密度の放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が10以上の固体誘電体を用いることが好ましい。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18,500程度のものが知られている。上記比誘電率が10以上である固体誘電体としては、例えば、酸化チタニウム5～50重量%、酸化アルミニウム50～95重量%で混合された金属酸化物被膜、または、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物被膜からなるものを挙げることができる。

【0035】

本発明において電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して適宜決定されるが、0.1～5 mmであることが好ましい。電極間の距離が0.1 mm未満であると、電極間の間隔を置いて設置するのに充分でないことがあり、一方、5 mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させにくい。さらに好ましくは、放電が安定しやすい0.5～3 mmの間隔である。

【0036】

上記電極間には、高周波、パルス波、マイクロ波等の電界が印加され、プラズマを発生させるが、パルス電界を印加することが好ましく、特に、電界の立ち上がり及び／または立ち下がり時間が10 μ s以下であるパルス電界が好ましい。10 μ sを超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなり、パルス電界による高密度プラズマ状態を保持しにくくなる。また、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が高率よく行われるが、40 ns未満の立ち上がり時間のパルス電界を実現することは、実際には困難である。立ち上がり時間及び立ち下がり時間のより好ましい範囲は50 ns～5 μ sである。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧（絶対値）が連続して増加する時間、立ち下がり時間とは、電圧（絶対値）が連続して減少する時間を指すものとする。

【0037】

上記パルス電界の電界強度は、10～1000 kV/cmであり、好ましくは20～300 kV/cmである。電界強度が10 kV/cm未満であると処理に時間がかかりすぎ、1000 kV/cmを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。

【0038】

上記パルス電界の周波数は、0.5 kHz以上であることが好ましい。0.5 kHz未満であるとプラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎる。上限は特に限定されないが、常用されている13.56 MHz、試験的に使用されている500 MHzといった高周波帯でも構わない。負荷との整合性のとり易さや取扱い性を考慮すると、500 kHz以下が好ましい。このようなパルス電界を印

加することにより、処理速度を大きく向上させることができる。

【0039】

また、上記パルス電界における1つのパルス継続時間は、 $200\mu s$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $3\sim 200\mu s$ である。 $200\mu s$ を超えるとアーク放電に移行しやすくなる。ここで、1つのパルス継続時間とは、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界における、1つのパルスの連続するON時間を言う。

【0040】

本発明においてプラズマ励起する反応ガスとしては、酸素、窒素または水素のいずれかのガスを用いる。また、プラズマ励起を行わない金属含有ガスとしては、TMOS（テトラメトキシシラン）またはTEOS（テトラエトキシシラン）などのSi系の有機金属ガス、 $TiCl_2$ 、 $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ などのTi系のガス、あるいは、 $Al(CH_3)_3$ 、 $Al(O-i-C_3H_7)_3$ 、 $Al(O-Se-c-C_4H_9)_3$ などのAl系のガスを挙げることができる。さらに、金属含有ガスにはキャリアガスとして、 N_2 、Ar等の不活性ガス、酸素、または H_2O などのガスを混合してもよい。

【0041】

本発明によると、電極間において直接大気圧下で放電を発生させることが可能であり、より単純化された電極構造、放電手順による大気圧プラズマ装置、及び処理手法でかつ高速処理を実現することができる。また、印加電界の周波数、電圧、電極間隔等のパラメータにより各薄膜に関するパラメータも調整できる。

【0042】

さらに、印加電界の形状及び変調を含む周波数制御により選択励起が可能であり、特定化合物の成膜速度を選択的に向上させたり、不純物等の純度を制御することが可能である。

【0043】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

【0044】

<実施形態 1>

図 1 は本発明の実施形態の構成を模式的に示す図である。

【0045】

図 1 に示すプラズマ CVD 装置は、電圧印加電極 2 と接地電極 3 からなる対向電極 1、対向平板 4、電源 6、反応ガス供給源 7、金属含有ガス供給源 8 及び排気機構 9 などを備えている。

【0046】

対向電極 1 の電圧印加電極 2 と接地電極 3 とは、所定の間隔をあけて互いに平行となるように対向配置されており、これら一対の電極 2, 3 間にプラズマ空間 P が形成される。電圧印加電極 2 及び接地電極 3 の各表面はそれぞれ固体誘電体 (図示せず) によって被覆されている。

【0047】

対向電極 1 にはガス導入口 1 a とガス吹出口 1 b が設けられている。ガス導入口 1 a には反応ガス供給源 7 が接続されており、電圧印加電極 2 と接地電極 3 との間に反応ガスを供給することができる。なお、対向電極 1 を構成する電圧印加電極 2 及び接地電極 3 は長方形の平板電極であり、ガス吹出口 1 b の形状は紙面奥行き方向に細長い長方形となっている。

【0048】

対向平板 4 は、対向電極 1 の接地電極 3 の側方に設けられている。対向平板 4 は、接地電極 3 に対して所定の間隔をあけて対向した状態で配置されており、この対向平板 4 と接地電極 3 との間にガス導入路 5 が形成されている。ガス導入路 5 には金属含有ガス供給源 8 からの金属含有ガスが供給され、供給された金属含有ガスは、ガス吹出口 1 b から吹き出されるプラズマ空間 P 通過後の反応ガスと合流するようになっている。

【0049】

対向平板 4 は、対向電極 1 の電圧印加電極 2 及び接地電極 3 と同一の形状 (長方形) ・寸法の平板であり、ガス導入路 5 の出口形状は対向電極 1 のガス吹出口 1 b と同様に紙面奥行き方向に細長い長方形となっている。なお、対向平板 4 は金属製または絶縁材料製のいずれであってもよい。

【0050】

排気機構9は、対向電極1の電圧印加電極2の側方に配置されており、対向電極1及び対向平板4と基材Sとの間のガスを同一方向（図1中左方）に強制的に排気する。排気機構9には例えばブロー等が用いられる。

【0051】

そして、以上の構造のプラズマCVD装置において、対向電極1のガス吹出口1b及びガス導入路5の出口と対向する位置に基材Sを置き、次いで排気機構9によって対向電極1及び対向平板4と基材Sとの間を一方向に強制的に排気し、さらにガス導入路5に金属含有ガス供給源8からの金属含有ガス（例えばTMO S、TEOS等）を供給するとともに、電圧印加電極2と接地電極3との間に反応ガス供給源7から反応ガス（例えばO₂等）を供給する。この状態で、電圧印加電極2と接地電極3との間に電源6からの電界（パルス電界）を印加して電圧印加電極2と接地電極3との間にプラズマ空間Pを発生させ、反応ガスをプラズマ励起する。このプラズマ空間Pを通過した反応ガス（励起状態）及びガス導入路5を通過した金属含有ガスは基材Sに向けて吹き出す。ここで、この実施形態では排気機構9によって一方向に強制排気を行っているので、プラズマ空間Pを通過した反応ガスとガス導入路5から吹き出した金属含有ガスとの合流ガスは、均一に混合された状態で基材Sの被処理面に略平行なガス流となり、排気機構9の配置側（図1中左側）に向けて一方向に流れる。

【0052】

このように、この実施形態によれば、プラズマ空間Pを通過することにより活性種となった反応ガスに金属含有ガスを合流させ、この活性種と金属含有ガスが接触することにより反応して成膜が行われるので、金属含有ガスが成膜反応に効率的に使われ、電極付着物や不純物の発生を防ぐことができる。従って、金属含有薄膜の成膜速度を産業上利用可能な速度にまで高めることができ、しかもメンテナンス間隔を長くすることができる。

【0053】

なお、図1に示すプラズマCVD装置では、放電空間Pと金属含有ガスのガス導入路5を平行にかつ基材Sの被処理面に垂直に配置したが、この構造に限られ

ることなく、例えば、放電空間Pと金属含有ガスのガス導入路5とが角度を持って合流するようになされていたり、合流ガスが基材Sの被処理面に対して斜めに吹き付けられるような構造を採用してもよい。

【0054】

<実施形態2>

図2は本発明の他の実施形態の構成を模式的に示す図である。

【0055】

この実施形態では、図1の構成に加えて、対向平板40の側方にも排気機構10を配置するとともに、対向平板40の下部を基材Sの近傍にまで延出して、対向電極1の電圧印加電極2側の排気機構9による排気コンダクタンスに対して、対向平板40側の排気機構10による排気コンダクタンスを小さく（例えば1/4程度）にしたところに特徴がある。それ以外の構成は図1の実施形態と同様である。

【0056】

この図2の実施形態によれば、対向電極1の電圧印加電極2側の排気コンダクタンスと対向平板40側の排気コンダクタンスを制御しているので、ガス導入路5に導入した金属含有ガスのほぼ全量を一方向（図2中左方）に流すことができる。すなわち、金属含有ガスと反応ガスの導入流量の合計流量と、基材Sに略平行に流れるガス流の流量を略同量とすることができる。しかも、外部からのガスの巻き込みがなくなるので、特に、不純物の混入を嫌う場合の成膜処理に適している。

【0057】

<実施形態3>

図3は本発明の別の実施形態の構成を模式的に示す図である。

【0058】

図3に示すプラズマCVD装置は、電圧印加電極12、22と接地電極13、23からなる2組の対向電極11、21、電源61、62、反応ガス供給源71、72、金属含有ガス供給源80及び排気機構91、92などを備えている。

【0059】

各対向電極11, 21の電圧印加電極12, 22と接地電極13, 23とは、所定の間隔をあけて互いに平行となるように対向配置されている。各電圧印加電極12, 22及び各接地電極13, 23の各表面はそれぞれ固体誘電体（図示せず）によって被覆されている。

【0060】

対向電極11の電圧印加電極12と接地電極13との間（プラズマ空間P1）には反応ガス供給源71からの反応ガスが供給される。また、対向電極21の電圧印加電極22と接地電極23との間（プラズマ空間P2）には反応ガス供給源72からの反応ガスが供給される。

【0061】

対向電極11と対向電極21とは、電圧印加電極12、22と接地電極13, 23との配置が左右対称な構造（接地電極13, 23が内側）となっている。また、対向電極11の接地電極13と対向電極21の接地電極23とは、所定の間隔をあけて対向した状態で配置されており、これら2枚の接地電極13, 23の間にガス導入路50が形成されている。ガス導入路50には金属含有ガス供給源80からの金属含有ガスが供給される。

【0062】

排気機構91, 92は、2組の対向電極11, 21を挟んだ両側にそれぞれがガス導入路50の中心軸に関して線対称となる位置に配置されており、対向電極11側（図3中左側）の排気コンダクタンスと、対向電極21側（図3中右側）の排気コンダクタンスとが同じとなるように構成されている。各排気機構91, 92には例えばブロー等が用いられる。

【0063】

そして、以上の構造のプラズマCVD装置において、2組の対向電極11, 21の先端（吹出口）と対向する位置に基材Sを置き、次いで2台の排気機構91, 92による強制排気を行い、さらにガス導入路50に金属含有ガス供給源80からの金属含有ガス（例えばTMOS、TEOS等）を供給するとともに、対向電極11の電圧印加電極12と接地電極13との間及び対向電極21の電圧印加電極22と接地電極23との間にそれぞれ反応ガス供給源71, 72から反応ガ

ス（例えば O_2 等）を供給する。

【0064】

この状態で、各対向電極11, 21にそれぞれ電源61, 62からの電界（パルス電界）を印加して、電圧印加電極12と接地電極13との間及び電圧印加電極22と接地電極23との間にプラズマ空間P1, P2を発生させて、各反応ガスをプラズマ励起する。その各プラズマ空間P1, P2を通過した反応ガス（励起状態）及びガス導入路50を通過した金属含有ガスは、各吹出口から基材Sに向けて吹き出す。ここで、この実施形態では、装置構成及び排気コンダクタンスを左右対称としているので、プラズマ空間P1及びP2を通過し、ガス吹出口11b, 21bから吹き出した各反応ガスのガス流のそれぞれに対し、ガス導入路50から吹き出した分流ガス（金属含有ガスの分流ガス）の流れが混合して、基材Sの被処理面に対して略平行なガス流を形成する。しかも、プラズマ空間P1を通過した反応ガスとガス金属含有ガスの混合流（図3中左方へのガス流）と、プラズマ空間P2を通過した反応ガスとガス金属含有ガスの混合流（図3中右方へのガス流）とは等価の状態となるので、高い成膜速度を安定して得ることができる。

【0065】

なお、図3に示す構造では、2台の排気機構91, 92によって強制排気を行っているが、各対向電極11, 21に導入する反応ガスのガス流量を同一とすれば、強制排気の有無及びガス導入路50に導入する金属含有ガスのガス流量に関係なく、プラズマ空間P1を通過した反応ガスとガス金属含有ガスの混合流（図3中左方へのガス流）と、プラズマ空間P2を通過した反応ガスとガス金属含有ガスの混合流（図3中右方へのガス流）との等価状態を実現することができる。

【0066】

<実施形態4>

図4は本発明の更に別の実施形態の構成を模式的に示す図である。

【0067】

この実施形態では、図3の構成に加えて、対向電極11, 21の下端（ガス吹出側）にガス整流板31を設けたところに特徴がある。

【0068】

このようにガス整流板31を設けておけば、反応ガスと金属含有ガスとの合流ガスの混合均一性及び方向性が向上し、さらにガス流の乱れも低減することができるので、金属含有薄膜の膜質及び成膜速度をより一層高めることができる。なお、このようなガス整流板を設ける場合、ガス整流板31としてセラミック多孔板を用い、その多孔板表面からN₂ガスを吹き出すことで、ガス整流板31への膜の付着を防止しておくことが好ましい。

【0069】

ここで、以上の各実施形態においては、基材Sを各図の左右方向（対向電極のプラズマ空間と直交する方向）に搬送しながらプラズマCVD処理を行う。

【0070】

【実施例】

以下、本発明の実施例を比較例とともに説明する。

【0071】

<実施例1>

図1のプラズマCVD装置において、電圧印加電極2（SUS304製：幅250mm×長さ50mm×厚み20mm、固体誘電体：アルミナ）と接地電極3（SUS304製：幅250mm×長さ50mm×厚み20mm、固体誘電体：アルミナ）とを1mmの間隔（プラズマ空間P）をあけて配置した。また、接地電極3に対して対向平板4（SUS304製：幅250mm×長さ50mm×厚み20mm）を1mmの間隔をあけて配置してガス導入路5を形成した。

・処理条件

反応ガス：O₂=5SLM

原料ガス：TEOS=0.2g/min、N₂=10SLM

基材：Siウェーハ（8inch）

基材－電極間距離＝4mm

印加電界：5kHz、15kVのパルス電界（パルス幅10μs）

基材の搬送速度：200mm/min

基材温度：350℃

以上の装置構成・条件にて、基材Sの表面に成膜を行ったところ、膜厚1000 Å（成膜速度＝1000 Å/min）のSiO₂膜を得ることができた。

【0072】

<実施例2>

図2のプラズマCVD装置において、対向平板40の下端面と基材Sとの間の距離を0.5 mmとし、電圧印加電極2側の排気機構9による排気コンダクタンスに対して、対向平板40側の排気機構10による排気コンダクタンスを1/4にした。それ以外の構成及び成膜条件は実施例1と同じとして、基材Sの表面に成膜を行ったところ、膜厚1000 Å（成膜速度＝1000 Å/min）のSiO₂膜を得ることができた。

【0073】

<実施例3>

図3のプラズマCVD装置において、各電圧印加電極12, 22（SUS304製：幅250 mm×長さ50 mm×厚み20 mm、固体誘電体：アルミナ）と各接地電極13, 23（SUS304製：幅250 mm×長さ50 mm×厚み20 mm、固体誘電体：アルミナ）とを1 mmの間隔（プラズマ空間P1, P2）をあけて配置した。また、2枚の接地電極13, 23を1 mmの間隔をあけて配置してガス導入路50を形成した。

・処理条件

反応ガス：O₂＝10 SLM（プラズマ空間P1）、O₂＝10 SLM（プラズマ空間P2）

原料ガス：TEOS＝0.2 g/min、N₂＝10 SLM

基材：Siウェーハ（8 inch）

基材－電極間距離＝4 mm

印加電界：5 kHz、15 kVのパルス電界（パルス幅10 μs）

基材の搬送速度：200 mm/min

基材温度：350℃

以上の装置構成・条件にて、基材Sの表面に成膜を行ったところ、約700 Å/minの成膜速度でSiO₂膜を得ることができた。また、印加電界の放電周

波数を変更 ($0 \sim 6 \text{ kHz}$) して成膜を行った。その成膜結果 (放電周波数と成膜速度の関係) を図 6 に示す。

【0074】

<比較例 1>

図 5 に示すように、排気機構を設けていないプラズマ CVD 装置を用いた。それ以外の装置構成・成膜条件は実施例 1 と同じとして、基材 S の表面に成膜を行ったところ、約 500 Å/min の成膜速度で SiO_2 膜を得ることができた。また、印加電界の放電周波数を変更 ($0 \sim 5 \text{ kHz}$) して成膜を行ったところ、図 7 に示すような成膜結果 (放電周波数と成膜速度の関係) が得られた。

【0075】

<実施例 3 と比較例 1 の比較>

比較例 1 (従来型のプラズマ CVD 装置) では、成膜速度が約 500 Å/min が限界であったのが、実施例 3 (図 3 のプラズマ CVD 装置) では、約 700 Å/min まで成膜速度が増加している。また、比較例 1 では、放電周波数を上げると、気層反応が進みすぎて成膜速度が低下する現象が見られるが、実施例 3 では、そのような現象は見当たらない。なお、実施例 3 において、原料ガス (金属含有ガス) の濃度を高めるとともに、放電条件を最適化することで、 $5000 \sim 10000 \text{ Å/min}$ の高い成膜速度が得られることも判明した。

【0076】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、プラズマ空間を通過することにより活性種となった反応ガスに金属含有ガスを合流させ、この活性種と金属含有ガスが接触することにより反応して成膜が行われるので、金属含有ガスが成膜反応に効率的に使われ、電極付着物や不純物の発生を防ぐことができる。従って、金属含有薄膜を高い成膜速度で得ることができ、しかもメンテナンス間隔を長くすることができる。

【0077】

本発明において、プラズマ空間通過後の反応ガスと金属含有ガスとの合流ガスが基材の被処理面に沿って流れるガス流とすることで、合流したガスが混合する

時間と反応に必要な時間が確保され、その反応は基材のすぐ側で行われるため、優先的に薄膜形成に消費されることになる。従って、金属含有ガスを無駄にせず、成膜速度を更に高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施形態の構成を模式的に示す図である。

【図 2】

本発明の他の実施形態の構成を模式的に示す図である。

【図 3】

本発明の別の実施形態の構成を模式的に示す図である。

【図 4】

本発明の更に別の実施形態の構成を模式的に示す図である。

【図 5】

本発明の比較例に用いる装置構成を模式的に示す図である。

【図 6】

本発明の実施例 3 の成膜結果を示す図で成膜速度と放電周波数との関係を示すグラフである。

【図 7】

本発明の比較例の成膜結果を示す図で成膜速度と放電周波数との関係を示すグラフである。

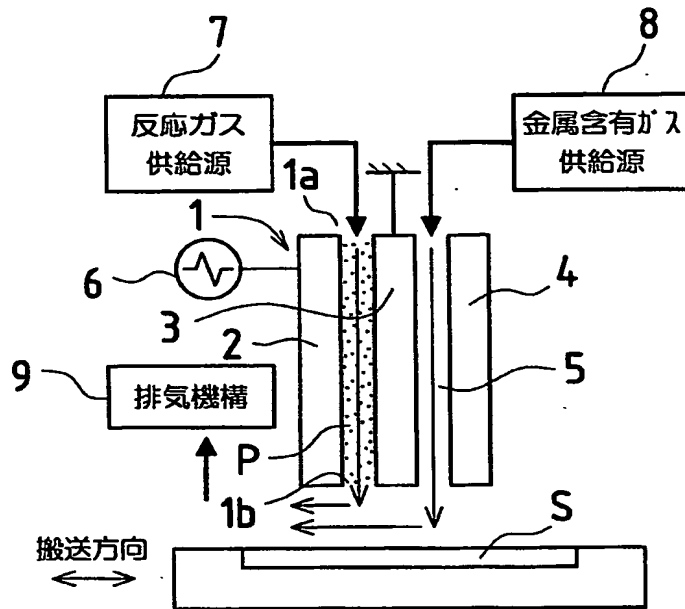
【符号の説明】

- 1 対向電極
- 1 a ガス導入口
- 1 b ガス吹出口
- 2 電圧印加電極
- 3 接地電極
- P プラズマ空間
- 4, 40 対向平板
- 5 ガス導入路

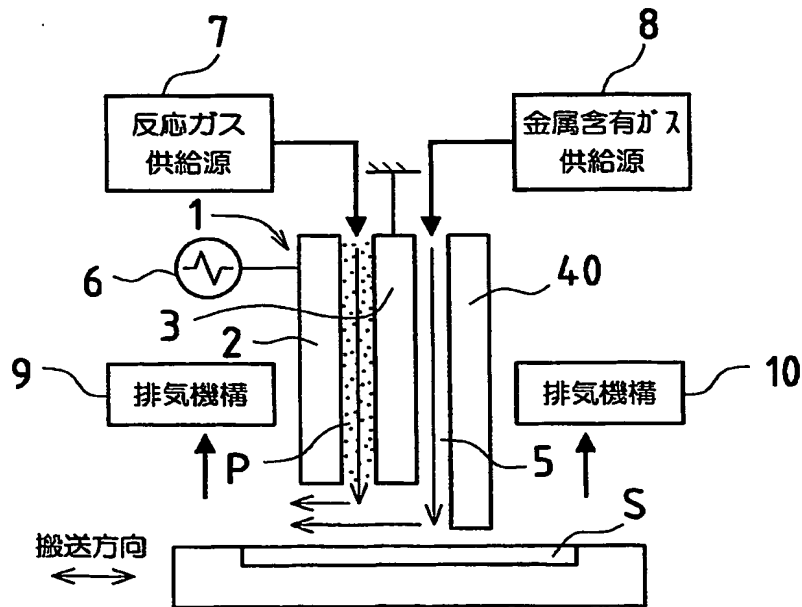
- 6 電源
- 7 反応ガス供給源
- 8 金属含有ガス供給源
- 9, 10 排気機構
- 11, 21 対向電極
- 11b, 21b ガス吹出口
- 12, 22 電圧印加電極
- 13, 23 接地電極
- P1, P2 プラズマ空間
- 31 ガス整流板
- 50 ガス導入路
- 61, 62 電源
- 71, 72 反応ガス供給源
- 80 金属含有ガス供給源
- 91, 92 排気機構

【書類名】 図面

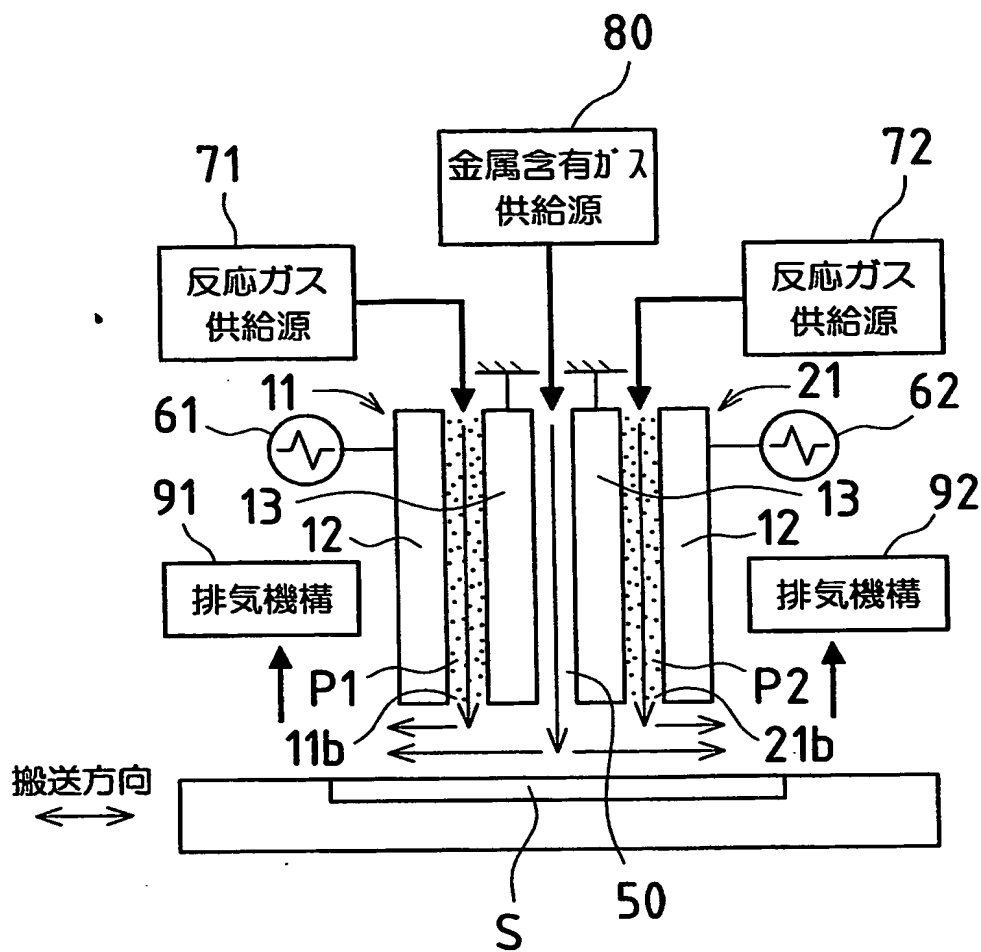
【図 1】



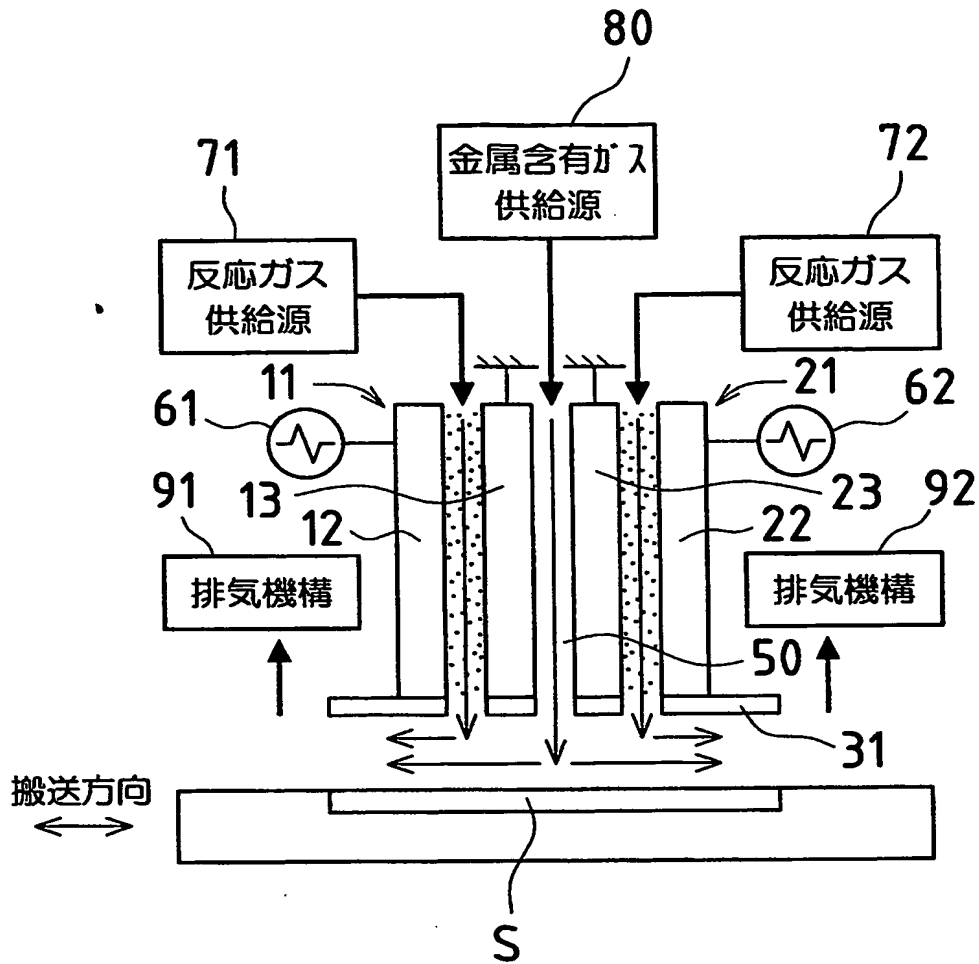
【図 2】



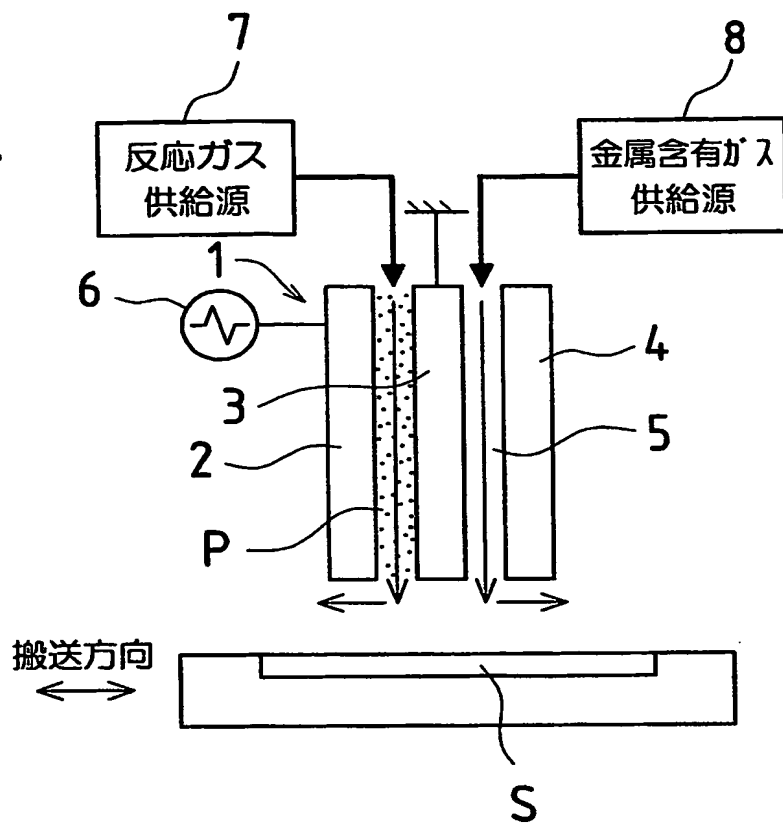
【図3】



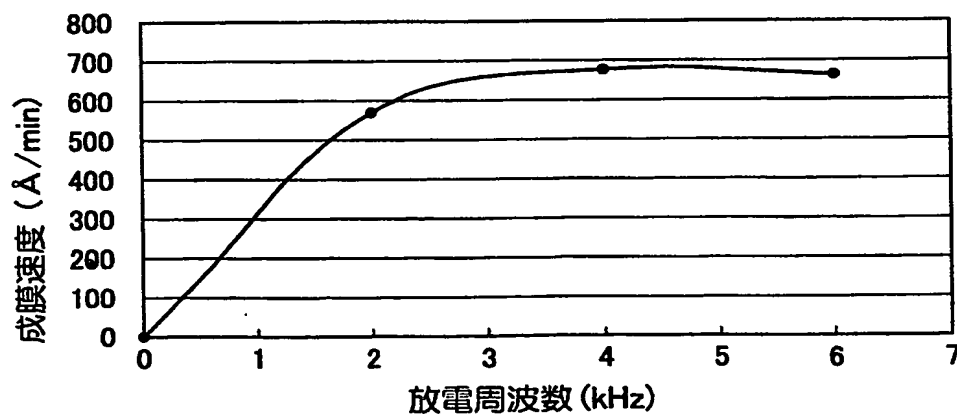
【図4】



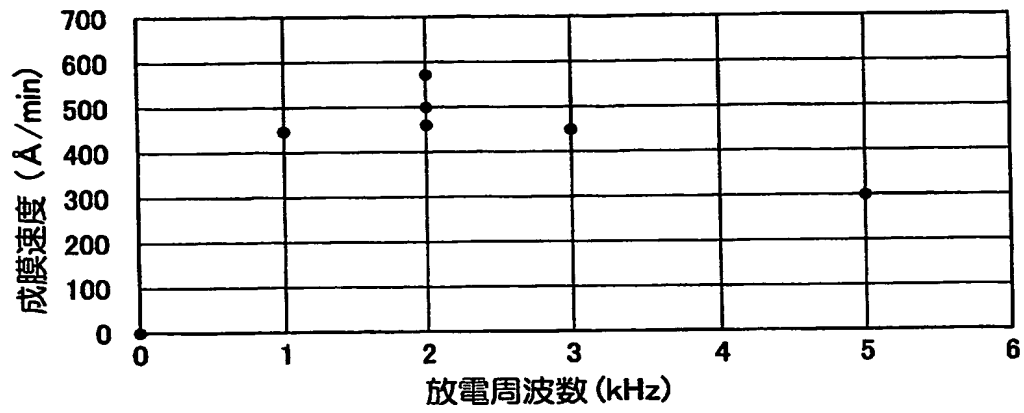
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 常圧下において金属含有薄膜を、産業上利用可能な成膜速度で形成できるようにし、さらにメンテナンス間隔の伸長をはかる。

【解決手段】 常圧でプラズマ空間Pを発生させる電極2, 3と、そのプラズマ空間Pに反応ガスを供給する反応ガス供給源7と、プラズマ空間Pを通過した反応ガスの吹出口1b近傍に金属含有ガスを供給する金属含有ガス供給源8と、プラズマ空間Pを通過した反応ガスと金属含有ガスの合流ガスが流れる方向を排気制御する排気機構9を設け、プラズマ空間Pを通過した反応ガスと、プラズマ励起を行わない金属含有ガスとを合流させ、その合流ガスを基材Sの被処理面に接触させて成膜を行う。

【選択図】 図1

特願 2002-197780

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日
[変更理由]

1990年 8月29日

新規登録

住 所
氏 名

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
積水化学工業株式会社